Phtalsäureester des Glykols.

1923

AUSZUG

aus der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät

der Hessischen Ludwigs-Universität

zu Giessen

eingereicht von

Thilde Lein

Butzbach.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß am 20. Januar 1923.

Berichterstatter: Dr. Elbs, Dr. Brand.

Gießen 1923

v. Münchow'sche Univ.-Druckerei Otto Kindt Wwe.

Phtalsäureester sind wenig untersucht. Laurent, Graebe und Born stellten Versuche über die Bildung von Phtalsäureestern an. (A. 142 $_{344}$.) Der Diäthylester der Phtalsäure wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Phtalsäure erhalten. Beim Kochen von gleichen Gewichtsteilen Phtalsäureanhydrid mit absolutem Alkohol entstand der Monoäthylester ein schweres Oel, das bei der Destillation in Alkohol und Phtalsäureanhydrid zerfällt. (Beilstein II 1793, Walcker Soc. 61$_{714}$.)

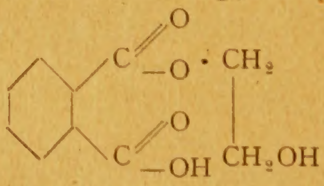
Graebe und später auch Richard Meyer stellten die Methyl- und Aethylester der Phtalsäure auf 3 verschiedene Arten dar. (B. 16 $_{860}$, A. 238 $_{325}$.)

1. Einwirkung von Jodmethyl- oder Aethyl auf phtalsaures Silber,
2. aus Phtalylchlorid und Natriummethylat oder Aethylat,
3. direkt aus Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid beim Behandeln mit Alhohol und Salzsäuregas.

Hierbei war festzustellen, ob in allen 3 Fällen der analoge Ester entstand. Das Ergebnis der Versuche von Graebe war nicht befriedigend, während Richard Meyer zu folgendem Schluß kam: Ester der Phtalsäure, die auf oben beschriebene Arten dargestellt wurden, erwiesen sich als identisch, nur die auf die gleichen Arten dargestellten Ester der Tetrachlorphtalsäure waren nicht analog. (B. 28 $_{1577}$, B. 30$_{780}$.)

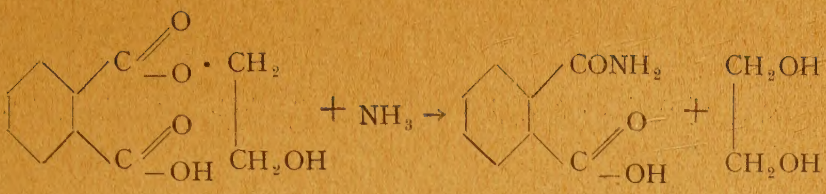
Ueber Ester der Phtalsäure mit mehrwertigen Alkoholen ist fast nichts bekannt. Von dem einfachsten zweiwertigen Alkohol, dem Glykol, kennt man überhaupt keine Phtalsäureester. Es wurde deshalb untersucht, in welcher Weise Glykolester der Phtalsäure entstehen bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Glykol.

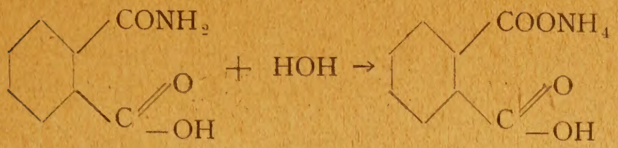
1. Aequimolekulare Mengen Phtalsäureanhydrid und Glykol reagieren ohne Kondensationsmittel bei einer Temperatur von 150° unter Bildung eines sauren Phtalsäureglykolesters von der Formel



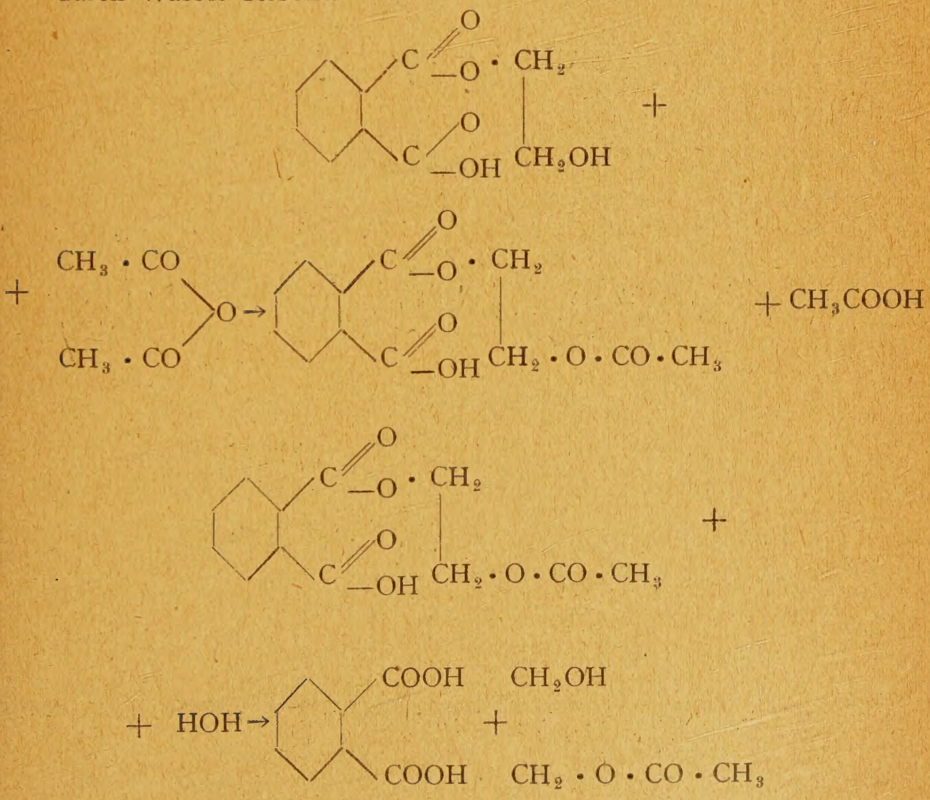
Aus Benzol und Chloroform kristallisiert, bildet dieser Körper farblose Kristalle, deren scharfer Schmelzpunkt bei 115° liegt. In Wasser ist dieser Ester fast unlöslich, in Natronlauge und Sodalösung tritt Lösung ein unter Salzbildung und gleichzeitig unter Verseifung. Eine Titration mit Natronlauge unter einfacher Salzbildung ist deshalb nicht genau durchführbar.

2. Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf den in Benzol oder Chloroform gelösten Ester ergibt als erstes Reaktionsprodukt Phtalamidsäure, die mit Spuren von Wasser sich in phtalsaures Ammonium umlagert.

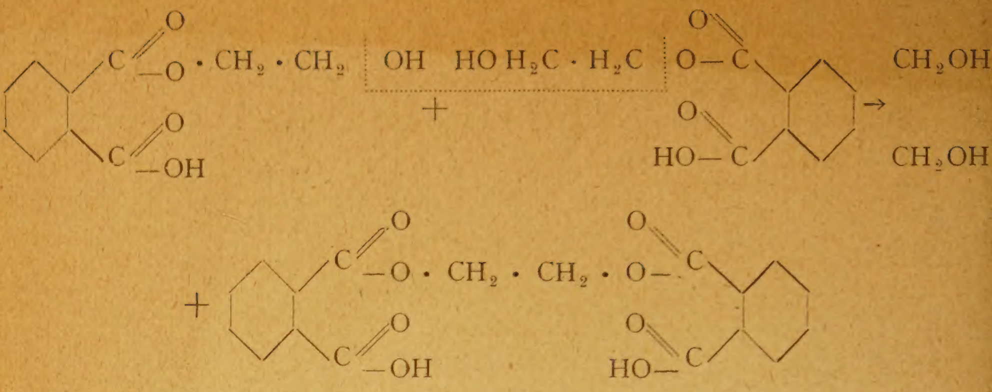




3. Behandelt man den sauren Phtalsäureglykolester mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine Lösung, die nach Wasserzusatz in einigen Tagen weiße Kristalle abscheidet. Die Analyse ergibt Phtalsäure. Das dabei ursprünglich entstehende Acetylprodukt wird durch Wasser zersetzt.



4. Beim Kochen des sauren Phtalsäureglykolesters mit Wasser bildet sich unter Glykolabspaltung folgender Ester:



Dieser so entstandene Ester kristallisiert aus Wasser, Benzol, Chloroform in farblosen Kristallen, deren Schmelzpunkt, wenig scharf, bei 155° liegt. Gegen Natronlauge und Sodalösung verhält sich dieser Ester wie der früher beschriebene. Eine genaue Titration ist infolgedessen nicht ausführbar.

5. Da über das Erkennen von Glykol in Lösungen kein einfaches Verfahren bekannt ist, wird in dem nun folgenden ein Nachweis von Glykol beschrieben.

Die Eigenschaft des Glykols, die Fällung von Kupferhydroxyd durch Natronlauge zu verhindern, dient hierbei als Reagens. Die Empfindlichkeit der Reaktion liegt bei 0,0623 g Glykol in 1 ccm Lösung. 0,6322 g Glykol findet man noch in einer Flüssigkeitsmenge von 100 ccm Wasser. 0,3—0,4 g Glykol in 50 ccm Flüssigkeit usw. Alkohol in Gegenwart von Glykol ist von keinem merklichen Einfluß auf die Kupferkomplexsalzbildung.

Lebenslauf.

Ich, Thilde Lein, evangelischer Konfession, bin am 1. Juni 1899 als Tochter des derzeitigen Rechnungsrates Karl Lein zu Butzbach in Darmstadt geboren. Vom 6.—10. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule zu Butzbach, um alsdann in die Realschule am gleichen Ort einzuteten. Von Ostern 1916 an war ich Schülerin der Oberrealschule zu Gießen und bestand dort im März 1918 die Reifeprüfung. Im Herbst 1918 ließ ich mich an der Universität Gießen immatrikulieren und widmete mich dem Studium der Chemie. Am 17. Juli 1920 bestand ich den anorganischen Teil, am 2. Juni 1921 den organischen Teil des Verbandsexamens und begann alsdann mit vorliegender Arbeit. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, bzw. Uebungen der Herren Elbs, König, Schaum, Brand und Skalweit.